

PRODUCTION OF LOW ALPHA-OLEFIN POLYMER**Publication number:** JP8301924**Publication date:** 1996-11-19**Inventor:** ARAKI YOSHITAKE; NAKAMURA HIROFUMI;
AOSHIMA NORIYUKI; OKANO TAKESHI; IWADA
SHINJI**Applicant:** MITSUBISHI CHEM CORP**Classification:****- international:** **C08F4/69; C08F4/60; C08F6/06; C08F6/08;
C08F110/00; C08F110/02; C08F4/00; C08F6/00;
C08F110/00;** (IPC1-7): C08F4/69; C08F6/08;
C08F110/02**- European:****Application number:** JP19950110745 19950509**Priority number(s):** JP19950110745 19950509[Report a data error here](#)**Abstract of JP8301924**

PURPOSE: To remove the chromium component of a chromium-base catalyst from a liquid reaction product formed in the reaction for forming a low α -olefin polymer in the presence of the catalyst.

CONSTITUTION: A reaction for forming a low α -olefin polymer is performed in a solvent in the presence of a catalyst comprising either a combination essentially consisting of a chromium compound (a), a nitrogenous compound (b) selected from the group consisting of amines, amides and imides and an alkylaluminum compound (c) or a combination containing these components and a halogen compound (d). The obtained liquid reaction product containing the catalyst components is treated with an oxidizing agent to remove the chromium component of the catalyst from the liquid. In this way, the chromium component of the catalyst can be removed at good efficiency by a simple operation.

~~~~~  
Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-301924

(43)公開日 平成8年(1996)11月19日

| (51)Int.Cl. <sup>6</sup> | 識別記号  | 庁内整理番号 | F I          | 技術表示箇所 |
|--------------------------|-------|--------|--------------|--------|
| C 0 8 F 4/69             | M F G |        | C 0 8 F 4/69 | M F G  |
| 6/08                     | M F M |        | 6/08         | M F M  |
| 110/02                   |       |        | 110/02       |        |

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 8 頁)

|          |                |         |                                                   |
|----------|----------------|---------|---------------------------------------------------|
| (21)出願番号 | 特願平7-110745    | (71)出願人 | 000005968<br>三菱化学株式会社<br>東京都千代田区丸の内二丁目5番2号        |
| (22)出願日  | 平成7年(1995)5月9日 | (72)発明者 | 荒木 良剛<br>岡山県倉敷市潮通三丁目10番地 三菱化学<br>株式会社水島開発研究所内     |
|          |                | (72)発明者 | 中村 宏文<br>岡山県倉敷市潮通三丁目10番地 三菱化学<br>株式会社水島開発研究所内     |
|          |                | (72)発明者 | 青島 敬之<br>神奈川県横浜市青葉区鳴志田町1000番地<br>三菱化学株式会社横浜総合研究所内 |
|          |                | (74)代理人 | 弁理士 長谷川 曉司                                        |

最終頁に続く

(54)【発明の名称】  $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法

(57)【要約】

【目的】 クロム系触媒を用いる $\alpha$ -オレフィン低重合反応の反応生成液から触媒のクロム成分を除去する方法を提供する。

【構成】 少くとも(a)クロム化合物、(b)アミン、アミド及びイミドからなる群から選ばれる含窒素化合物、並びに(c)アルキルアルミニウム化合物から成る組合せ、乃至はこれに(d)ハロゲン含有化合物を組合せた触媒を用いて、溶媒中で $\alpha$ -オレフィンの低重合を行ない、反応生成液を酸化剤で処理して液中の触媒のクロム成分を除去する。

【効果】 簡単な操作で効率よく触媒が除去できる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 クロム系触媒の存在下に溶媒中で $\alpha$ -オレフィンを低重合させて $\alpha$ -オレフィン低重合体を製造する方法において、クロム系触媒として少くとも、

(a) クロム化合物、(b) アミン、アミド及びイミドからなる群から選ばれる含窒素化合物、並びに(c) アルキルアルミニウム化合物から成るものを用い、かつ触媒成分を含む反応生成液を酸化剤で処理して触媒中のクロム成分を析出させることを特徴とする $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法。

【請求項2】 クロム系触媒が少くとも、(a) クロム化合物、(b) アミン、アミド及びイミドからなる群から選ばれる含窒素化合物、(c) アルキルアルミニウム化合物、並びに(d) ハロゲン含有化合物から成るものである請求項1に記載の $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法。

【請求項3】 ハロゲン含有化合物が、周期律表のIII A, III B, IV A, IV B, V A, V B 及びVI B 族からなる群から選ばれる元素を含むものである請求項2に記載の $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法。

【請求項4】 クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とを予め接触させることなく、 $\alpha$ -オレフィンとクロム系触媒とを接触させる請求項1～3のいずれかに記載の $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法。

【請求項5】  $\alpha$ -オレフィンがエチレンであり、 $\alpha$ -オレフィン低重合体が1-ヘキセンを主体とするものである請求項1～4のいずれかに記載の $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法。

【請求項6】 触媒成分を含む反応生成液に、金属塩から選ばれる固体の酸化剤を添加してクロム成分を析出させる請求項1～5のいずれかに記載の $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、 $\alpha$ -オレフィン、特にエチレンを液相で低重合して、 $\alpha$ -オレフィン低重合体、特に1-ヘキセンを製造する方法に関するものである。詳しくは本発明は、低重合反応により生成した反応生成液から触媒のクロム成分を除去する方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 少くともクロム化合物と有機アルミニウム化合物とから成るクロム系触媒を用いて、エチレン等の $\alpha$ -オレフィンを低重合することは公知である。例えば特公昭43-18707号には、クロムを含むVI B 族の遷移金属化合物とポリ(ヒドロカルビルアルミニウムオキシド)からなる触媒を用いて、エチレンを低重合して1-ヘキセンを製造する方法が記載されている。

【0003】 また、特開平3-128904号には、クロム-ピロリル結合を有するクロム化合物と金属アルキ

ル化合物又はルイス酸とを反応させて得られた触媒を用いて $\alpha$ -オレフィンを三量化する方法が記載されている。さらに、USP 5, 376, 612には、クロム化合物、ピロール含有化合物、金属アルキル化合物及びハロゲン含有化合物を溶媒中で混合して得られた触媒を用いて、 $\alpha$ -オレフィンを低重合する方法が記載されている。

【0004】 一方、本発明者らの一部は、少くとも、クロム化合物とアミン又は金属アミドとアルキルアルミニウム化合物の組み合わせから成る触媒系を使用し、クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とが、予め接触しない状態で $\alpha$ -オレフィンとクロム系触媒とを接触させることにより、 $\alpha$ -オレフィン低重合体を高活性で得ることができる方法を提案した(特願平5-28007号)。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】  $\alpha$ -オレフィンの低重合により得られる反応生成液は、次いで蒸留により各成分に分離される。しかし反応生成液中の触媒成分は比較的不安定であり、触媒成分を含む反応生成液をそのまま蒸留すると、触媒成分、とりわけクロム成分が析出して蒸留装置に付着するおそれがある。従って、蒸留に先立ち反応生成液中から触媒成分、とりわけクロム成分を除去しておくのが望ましい。

【0006】 本発明者らは、先に反応生成液を酸またはアルカリ水溶液で処理して、触媒成分を除去する方法を提案した(特願平5-329668号参照)。本発明は酸、アルカリ水溶液を用いないで触媒中のクロム成分を除去する方法を提供するものである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、少くとも(a) クロム化合物、(b) アミン、アミド及びイミドからなる群から選ばれる含窒素化合物、並びに(c) アルキルアルミニウム化合物から成るクロム系触媒の存在下に溶媒中で $\alpha$ -オレフィンを低重合させ、生成した触媒成分を含む反応生成液を酸化剤で処理することにより、反応生成液中の触媒のクロム成分を除去する方法、が提供される。

【0008】 以下、本発明について詳細に説明する。本発明で用いるクロム系触媒は、少くとも(a) クロム化合物、(b) アミン、アミド及びイミドからなる群から選ばれる含窒素化合物、並びに(c) アルキルアルミニウム化合物の組合せから成るものである。これに更に(d) ハロゲン含有化合物を組合せると、触媒性能が更に優れたものとなるので好ましい。

【0009】 本発明で使用するクロム化合物は0～6価のクロム化合物であり、一般式

【化1】  $\text{CrX}_n$  … (1)

で表わされる。上記式において、Xは任意の有機もしくは無機の基、陰性原子または配位性分子を示す。nは1

～6の整数を示すが2以上であることが好ましい。またnが2以上の場合にはXは相互に異なってもよい。

【0010】上記の有機基としては通常炭素数が1～30の各種の基が挙げられる。例えばアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アラルキル基、シクロペンタジエニル基などの炭化水素基、カルボニル基及びアルコキシ基が挙げられる。また、カルボキシル基、β-ジケトナート基、β-ケトカルボキシル基、β-ケトエステル基又はアミド基などを有する炭化水素基も挙げられる。無機の基としては硝酸基、硫酸基などのクロム塩形成基が挙げられる。陰性原子としては、酸素、ハロゲンなどが挙げられる。

【0011】好ましいクロム化合物としては、クロムのアルコキシ塩、カルボキシル塩、β-ジケトナート塩、β-ケトエステルのアニオンとの塩、または、クロムハロゲン化物が挙げられ、具体的には、クロム(IV)-タープトキシド、クロム(III)アセチルアセトナート、クロム(III)トリフルオロアセチルアセトナート、クロム(III)ヘキサフルオロアセチルアセトナート、クロム(III)(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナート)、Cr(PhCOCHCOPh)<sub>3</sub> (ここでPhはフェニル基を示す。)、クロム(II)アセテート、クロム(III)アセテート、クロム(III)-2-エチルヘキサノエート、クロム(III)ベンゾエート、クロム(III)ナフテネート、Cr(CH<sub>3</sub>COCHCOOCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、塩化第一クロム、塩化第二クロム、臭化第一クロム、臭化第二クロム、ヨウ化第一クロム、ヨウ化第二クロム、フッ化第一クロム、フッ化第二クロム等が挙げられる。

【0012】また、上記のクロム化合物と電子供与体から成る錯体も好適に使用することが出来る。電子供与体としては、窒素、酸素、リン又は硫黄を含有する化合物の中から選択される。窒素を含有する電子供与体としては、ニトリル、アミン、アミド、ニトロ化合物等が挙げられ、具体的には、アセトニトリル、ピリジン、ジメチルピリジン、ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、アニリン、ニトロベンゼン、テトラメチルエチレンジアミン、ジエチルアミン、イソプロピルアミン、ヘキサメチルジシラザン、ピロリドン等が挙げられる。

【0013】酸素を含有する電子供与体としては、エステル、エーテル、ケトン、アルコール、アルデヒド等が挙げられ、具体的には、エチルアセテート、メチルアセテート、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、ジグリム、トリグリム、アセトン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、アセトアルデヒド等が挙げられる。

【0014】リンを含有する電子供与体としては、ヘキサメチルホスホリアミド、ヘキサメチルホスホラトリアミド、トリエチルホスファイト、トリブチルホスフィンオキシド、トリエチルホスフィン等が例示される。ま

た、硫黄を含有する電子供与体としては、二硫化炭素、ジメチルスルホキシド、テトラメチルスルホン、チオフェン、ジメチルスルフィド等が例示される。

【0015】このような電子供与体とクロム化合物との錯体の例としては、ハロゲン化クロムのエーテル錯体、エステル錯体、ケトン錯体、アルデヒド錯体、アルコール錯体、アミン錯体、ニトリル錯体、ホスフィン錯体、チオエーテル錯体などが挙げられる。具体的には、CrCl<sub>3</sub>・3THF、CrCl<sub>3</sub>・3dioxane、CrCl<sub>3</sub>・(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)、CrCl<sub>3</sub>・(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)、CrCl<sub>3</sub>・3(i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH)、CrCl<sub>3</sub>・3[CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)CH<sub>2</sub>OH]、CrCl<sub>3</sub>・3pyridine、CrCl<sub>3</sub>・2(i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NH<sub>2</sub>)、[CrCl<sub>3</sub>・3CH<sub>3</sub>CN]・CH<sub>3</sub>CN、CrCl<sub>3</sub>・3PPh<sub>3</sub>、CrCl<sub>2</sub>・2THF、CrCl<sub>2</sub>・2pyridine、CrCl<sub>2</sub>・2[(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH]、CrCl<sub>2</sub>・2CH<sub>3</sub>CN、CrCl<sub>2</sub>・2[P(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ph]等が挙げられる。(ここで、THFはテトラヒドロフラン、Phはフェニル基を表す。)

【0016】クロム化合物は、炭化水素溶媒に可溶な形態で用いるのが好ましく、このような可溶性のものとしてはクロムのβ-ジケトナート塩、カルボン酸塩、β-ケトエステルのアニオンとの塩、β-ケトカルボン酸塩、アミド錯体、カルボニル錯体、カルベン錯体、各種シクロペンタジエニル錯体、アルキル錯体、フェニル錯体などが挙げられる。クロムの各種カルボニル錯体、カルベン錯体、シクロペンタジエニル錯体、アルキル錯体、フェニル錯体としては、具体的には、Cr(CO)<sub>6</sub>、(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)Cr(CO)<sub>3</sub>、(CO)<sub>5</sub>Cr(=CCH<sub>3</sub>(OCH<sub>3</sub>))、(CO)<sub>5</sub>Cr(=CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(OCH<sub>3</sub>))、CpCrCl<sub>2</sub> (ここでCpはシクロペンタジエニル基を示す。)、(Cp\*CrClCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (ここでCp\*はペンタメチルシクロペンタジエニル基を示す。)、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CrCl等が例示される。

【0017】クロム化合物は、無機酸化物などの担体に担持して使用することも出来るが、通常は担体に担持せず、他の触媒成分と組み合わせて使用する。すなわち、本発明においては、触媒を構成するクロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とは後述する特定の接触態様で使用するのが好ましいが、斯かる態様によれば、クロム化合物の担体への担持を行わなくとも高い触媒活性が得られる。

【0018】本発明で使用するアミンは、1級または2級のアミン、またはこれらの混合物である。1級アミンとしては、エチルアミン、イソプロピルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、アニリン、ナフチルアミン等が例示され、2級アミンとしては、ジエチルア

ミン、ジイソプロピルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジベンジルアミン、ビス(トリメチルシリル)アミン、モルホリン、イミダゾール、インドリン、インドール、ピロール、2, 5-ジメチルピロール、3, 4-ジメチルピロール、3, 4-ジエチルピロール、2, 3, 4-トリメチルピロール、3, 4-ジクロロピロール、2, 3, 4, 5-テトラクロロピロール、2-アセチルピロール、3, 3', 4, 4'-テトラメチルジピロロメタン、ピラゾール、ピロリジン等が例示される。

【0019】本発明で使用するアミドとしては、金属アミド及び酸アミドが挙げられる。金属アミドとしては、1級または2級のアミンから誘導される金属アミド、またはこれらの混合物が挙げられ、例えば、上記の1級または2級のアミンとIA族、IIA族、IIIA族およびIVB族から選択される金属との反応により得られるアミドが挙げられる。

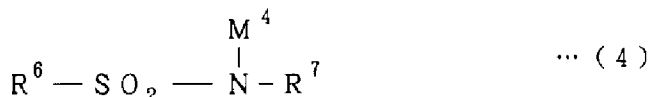
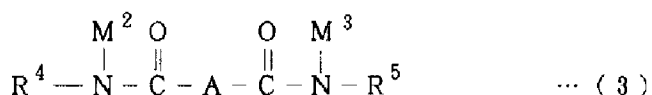
【0020】斯かる金属アミドとしては具体的には、リチウムアミド、ナトリウムエチルアミド、カルシウムジエチルアミド、リチウムジイソプロピルアミド、カリウムベンジルアミド、ナトリウムビス(トリメチルシリル)アミド、リチウムインドリド、ナトリウムピロリド、リチウムピロリド、カリウムピロリド、カリウムピロリジド、アルミニウムジエチルピロリド、エチルアルミニウムジピロリド、アルミニウムトリピロリド、リチ\*

\*ウム(2, 5-ジメチルピロリド)等が挙げられる。

【0021】本発明においては、上記のアミン、金属アミドのうち2級のアミン、もしくは2級のアミンから誘導される金属アミド又はこれらの混合物が好適に使用される。特に、ピロールもしくは2, 5-ジメチルピロール、3, 4-ジメチルピロール、2, 3, 4-トリメチルピロール、3, 4-ジクロロピロール、2, 3, 4, 5-テトラクロロピロール、2-アセチルピロール、3, 3', 4, 4'-テトラメチルジピロロメタン等のピロール誘導体、又はこれらから誘導される金属アミド、例えばアルミニウムピロリド、エチルアルミニウムジピロリド、アルミニウムトリピロリド、ナトリウムピロリド、リチウムピロリド、カリウムピロリド、アルミニウム(2, 5-ジメチルピロリド)、エチルアルミニウムビス(2, 5-ジメチルピロリド)、アルミニウムトリス(2, 5-ジメチルピロリド)、ナトリウム(2, 5-ジメチルピロリド)、リチウム(2, 5-ジメチルピロリド)、カリウム(2, 5-ジメチルピロリド)等が好適である。なかでもピロール環に炭化水素基を有するピロール誘導体が特に好ましい。

【0022】本発明で使用する前記以外の酸アミド又はイミドとしては、下記一般式(2)~(4)で表される化合物が挙げられる。

【化2】



【0023】一般式(2)中、M<sup>1</sup>は、水素原子または周期律表(本明細書では周期律表はCAS versionに基づいている。従ってIIIA族はIUPACの3B族である。)のIA, IIA, IB, IIIA族から選ばれる金属元素であり、R<sup>1</sup>は、水素原子、炭素数1~30のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、または、ヘテロ元素を含んでもよいアリール基を表し、R<sup>2</sup>は、水素原子、炭素数1~30のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、ヘテロ元素を含んでもよいアリール基、または、アシル基COR<sup>3</sup>(R<sup>3</sup>の定義はR<sup>1</sup>と同じであり、R<sup>1</sup>と異なってもよい)を表し、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>は環を形成してもよい。

【0024】一般式(3)中、M<sup>2</sup>及びM<sup>3</sup>は、水素原子または周期律表のIA, IIA, IB, IIIA族から選ばれる金属元素であり、R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>は、水素原子、炭素数1~30のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、または、ヘテロ元素を含んでもよいアリール基を表し、R<sup>4</sup>とR<sup>5</sup>は環を形成していてもよく、Aは不飽和結合を含んでもよいアルキレン基を表す。

【0025】一般式(2)又は一般式(3)で表される酸アミド類としては、例えば、アセトアミド、N-メチルヘキサナムアミド、スクシナムアミド、マレアミド、N-メチルベンズアミド、イミダゾール-2-カルボンアミド、ジ-2-テノイルアミン、β-ラクタム、δ-ラクタム、ε-カプロラクタム、および、これらと周期律表

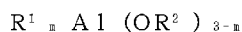
のⅠA、ⅡA、ⅢAまたはⅢA族の金属との塩が挙げられる。イミド類としては、例えば、1, 2-シクロヘキサジカルボンイミド、スクシンイミド、フタルイミド、マレイイミド、2, 4, 6-ピペリジントリオン、ペルヒドロアゼシン-2, 10-ジオン、および、これらと周期律表のⅠA、ⅡA、ⅢAまたはⅢA族の金属との塩が挙げられる。

【0026】一般式(4)中、 $M^4$  は、水素原子または周期律表のⅠA、ⅡA、ⅢA、およびⅢA族から選ばれる金属元素であり、 $R^6$  は、水素原子、炭素数1~30のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、または、ヘテロ元素を含んでいてもよいアリール基を表し、 $R^7$  は、水素原子、炭素数1~30のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、ヘテロ元素を含んでいてもよいアリール基、または、 $SO_2$   $R^8$  基( $R^8$  の定義は $R^6$  と同じであり、 $R^6$  と異なってもよい)を表し、 $R^6$  と $R^7$  は環を形成していてもよい。

【0027】一般式(4)で示されるスルホンアミド類およびスルホンイミド類としては、例えば、ベンゼンスルホンアミド、N-メチルメタンスルホンアミド、N-メチルトリフルオロメタンスルホンアミド、および、これらと周期律表のⅠA、ⅡA、ⅢAまたはⅢA族の金属との塩が挙げられる。これらのアミド又はイミド化合\*



( $m$ は1.  $5 \leq m < 3$ )



( $m$ は $0 < m < 3$ 、好ましくは1.  $5 \leq m < 3$ )



( $m$ は $0 < m < 3$ 、好ましくは1.  $5 \leq m < 3$ )

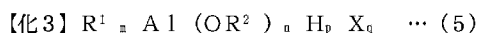
【0032】上記のアルキルアルミニウム化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロリド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムヒドリド等が挙げられる。これらの中、ポリマーの副生が少ないと言う点でトリアルキルアルミニウムが特に好ましい。アルキルアルミニウム化合物は、2種以上の混合物であってもよい。

【0033】本発明で使用するハロゲン含有化合物としては、周期律表のⅢA、ⅢB、ⅣA、ⅣB、ⅤA、ⅤB及びⅥB族からなる群から選ばれる元素を含むハロゲン含有化合物が好適に使用される。そして、ハロゲンとしては、塩素または臭素が好ましい。

【0034】上記のハロゲン含有化合物の具体例としては、塩化スカンジウム、塩化イットリウム、塩化ランタン、四塩化チタン、四塩化ジルコニウム、四塩化ハフニウム、三塩化ホウ素、塩化アルミニウム、ジエチルアルミニウムクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリ

\*物の中では、一般式(2)で表される化合物が好ましく、特に、一般式(2)中の $R^2$  がアシル基 $COR^3$  を表し、 $R^1$  と $R^2$  が環を形成しているイミド化合物が好ましい。

【0028】本発明において使用されるアルキルアルミニウム化合物としては、下記一般式(5)で示されるアルキルアルミニウム化合物が好適に使用される。



【0029】一般式(5)中、 $R^1$  及び $R^2$  は、炭素数が通常1~15、好ましくは1~8の炭化水素基であって互いに同一であっても異なってもよく、Xはハロゲン原子を表し、 $m$ は $0 < m \leq 3$ 、 $n$ は $0 \leq n < 3$ 、 $p$ は $0 \leq p < 3$ 、 $q$ は $0 \leq q < 3$ のそれぞれの数であって、しかも、 $m+n+p+q=3$ である数を表す。

【0030】上記のアルキルアルミニウム化合物としては、例えば、下記一般式(6)で示されるトリアルキルアルミニウム化合物、一般式(7)で示されるハロゲン化アルキルアルミニウム化合物、一般式(8)で示されるアルコキシアルキルアルミニウム化合物、一般式(9)で示される水素化アルキルアルミニウム化合物などが挙げられる。なお、各式中の $R^1$ 、Xおよび $R^2$  の定義は上記一般式(5)の場合と同じである。

【0031】

【化4】



ド、塩化ガリウム、四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、ヘキサクロロベンゼン、1, 1, 1-トリクロロエタン、1, 1, 2-トリクロロエタン、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン、ペンタクロロエタン、ヘキサクロロエタン、1, 1, 1-トリクロロプロパン、1, 1, 2, 2-テトラクロロプロパン、1, 1, 1-トリクロロブタン、1, 1, 2, 2-テトラクロロブタン、1, 1, 1-トリクロロペンタン、1, 1, 2, 2-テトラクロロペンタン、1, 1, 1-トリプロモエタン、1, 1, 2, 2-テトラプロモエタン、1, 2, 3, 4, 5, 6-ヘキサクロロシクロヘキサン、1, 3, 5-トリクロロベンゼン、トリチルクロリド、四塩化ケイ素、トリメチルクロロシラン、四塩化ゲルマニウム、四塩化スズ、トリブチルスズクロリド、三塩化リン、三塩化アンチモン、トリチルヘキサクロロアンチモネート、五塩化アンチモン、三塩化ビスマス、三臭化ホウ素、三臭化アルミニウム、四臭化炭素、プロモホルム、プロモベンゼン、ヨードメタン、四臭化ケイ素、ヘキサフルオロベンゼン、フッ化アルミニウム

等が挙げられる。

【0035】上記のハロゲン含有化合物の中、ハロゲン原子の数が多いものが好ましく、また、反応溶媒に可溶の化合物が好ましい。特に好ましいハロゲン含有化合物の例としては、四塩化炭素、クロロホルム、1, 1, 1-トリクロロエタン、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン、ペンタクロロエタン、ヘキサクロロエタン、1, 2, 3, 4, 5, 6-ヘキサクロロシクロヘキサン、四塩化チタン、四塩化ゲルマニウム、四塩化スズ等が挙げられる。なお、ハロゲン含有化合物は、2種以上の混合物として使用することも出来る。

【0036】本発明においては、上記の各触媒成分から成る触媒系を使用し、反応溶媒中で $\alpha$ -オレフィンの低重合を行う。そして、クロム化合物(a)とアルキルアルミニウム化合物(c)とが予め接触しない態様で $\alpha$ -オレフィンとクロム系触媒とを接触させるのが好ましい。これにより、選択的に三量化反応を行わせ、原料エチレンから1-ヘキセンを高収率で得ることが出来る。

【0037】このような接触態様の具体例としては、

(1) 触媒成分(b)及び(c)を含む溶液中に $\alpha$ -オレフィン及び触媒成分(a)を導入する方法、(2) 触媒成分(a)および(b)を含む溶液中に $\alpha$ -オレフィン及び触媒成分(c)を導入する方法、(3) 触媒成分(a)を含む溶液中に $\alpha$ -オレフィン、触媒成分(b)及び(c)を導入する方法、(4) 触媒成分(c)を含む溶液中に $\alpha$ -オレフィン、触媒成分(a)および(b)を導入する方法、(5) 触媒成分(a)~(c)および $\alpha$ -オレフィンをそれぞれ同時かつ独立に反応器に導入する方法などによって行うことが出来る。そして、上記の各溶液は、通常、反応溶媒を使用して調製される。

【0038】また、ハロゲン含有化合物を使用する場合の上記の接触態様としては、具体的には、(1) 触媒成分(b)~(d)を含む溶液中に $\alpha$ -オレフィン及び触媒成分(a)を導入する方法、(2) 触媒成分(a)、(b)及び(d)を含む溶液中に $\alpha$ -オレフィン及び触媒成分(c)を導入する方法、(3) 触媒成分(a)及び(d)を含む溶液中に $\alpha$ -オレフィン、触媒成分(b)及び(c)を導入する方法、(4) 触媒成分(c)及び(d)を含む溶液中に $\alpha$ -オレフィン、触媒成分(a)及び(b)を導入する方法、(5) 触媒成分(a)及び(b)を含む溶液中に、 $\alpha$ -オレフィン、触媒成分(c)及び(d)を導入する方法、(6) 触媒成分(b)及び(c)を含む溶液中に $\alpha$ -オレフィン、触媒成分(a)及び(d)を導入する方法、(7) 触媒成分(c)を含む溶液中に、 $\alpha$ -オレフィン、触媒成分(a)、(b)及び(d)を導入する方法、(8) 触媒成分(a)を含む溶液中に $\alpha$ -オレフィン、触媒成分(b)~(d)を導入する方法、(9)  $\alpha$ -オレフィン及び各触媒成分(a)~(d)をそれぞれ同時かつ独立

に反応系に導入する方法などによって行うことが出来る。そして、上記の各溶液は、通常、反応溶媒を使用して調製される。

【0039】これらのうちでも、クロム化合物(a)とアルキルアルミニウム化合物(c)とを予め接触しない態様に維持し、且つ、クロム化合物(a)とアルキルアルミニウム化合物(c)とを低重合反応時に $\alpha$ -オレフィンに同時に接触させる方法を採用することが好ましい。

【0040】なお、本発明において、「クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とが予め接触しない態様」とは、反応の開始時のみならず、その後の追加的な $\alpha$ -オレフィン及び触媒成分の反応器への供給においても斯かる態様が維持されることを意味する。しかし、これは、触媒成分からの触媒系の形成の際に要求される好ましい態様であり、触媒系が形成された後は無関係である。従って、上記の態様による触媒系の形成を経た後に反応系から回収された触媒液を反応系に循環させることは、上記の好ましい態様に反することではない。

【0041】クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とが予め接触する態様でクロム系触媒を使用した場合に $\alpha$ -オレフィンの低重合反応の活性が低くなる理由は、未だ明らかではないが、次の様に推定される。すなわち、クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とを接触させた場合、クロム化合物に配位している配位子とアルキルアルミニウム化合物中のアルキル基との間で配位子交換反応が進行すると考えられる。そして、斯かる反応によって生成するアルキル-クロム化合物は、通常の方法で得られるアルキル-クロム化合物と異なり、それ自身不安定である。そのため、アルキル-クロム化合物の分解還元反応が優先して進行し、その結果、 $\alpha$ -オレフィンの低重合反応に不適当な脱メタル化が惹起され、 $\alpha$ -オレフィンの低重合反応の活性が低下すると推定される。

【0042】本発明において、原料 $\alpha$ -オレフィンとしては、炭素数が2~30の置換または非置換の $\alpha$ -オレフィンが使用される。具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン等が挙げられる。特に、原料 $\alpha$ -オレフィンとしてエチレンが好適であり、本発明によればエチレンからその三量体である1-ヘキセンを高収率かつ高選択率で得ることが出来る。

【0043】本発明において、反応溶媒としては、ブタン、ペンタン、3-メチルペンタン、ヘキサン、ヘプタン、2-メチルヘキサン、オクタン、2, 2, 4-トリメチルペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、デカリン等の炭素数3~20の鎖状または脂環式の飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メシチレン、テトラリン等の芳香族炭化水素

などが使用される。これらは、単独で使用する他、混合溶媒として使用することも出来る。

【0044】また、反応溶媒として、反応原料の $\alpha$ -オレフィンそれ自体または主原料以外の $\alpha$ -オレフィンを使用することも出来、例えば、炭素数が4~30の $\alpha$ -オレフィンが使用されるが、常温で液状の $\alpha$ -オレフィンが特に好ましい。反応溶媒として特に好ましいのは、炭素数が4~10の鎖状飽和炭化水素または脂環式飽和炭化水素である。これらの溶媒を使用することにより、ポリマーの副生を抑制することが出来、更に、脂環式炭化水素を使用した場合は、高い触媒活性が得られると言う利点がある。

【0045】本発明において、クロム化合物の使用量は、反応溶媒1リットル当たり、通常 $1.0 \times 10^{-7} \sim 0.5 \text{ mol}$ である。好ましくは $1.0 \times 10^{-6} \sim 0.2 \text{ mol}$ 、特に $1.0 \times 10^{-5} \sim 0.05 \text{ mol}$ の範囲である。一方、アルキルアルミニウム化合物の使用量は、クロム化合物 $1 \text{ mol}$ 当たり、通常 $50 \text{ mmol}$ 以上であるが、触媒活性および三量体の選択率の観点から、 $0.1 \text{ mol}$ 以上とするのがよい。そして、上限は、通常 $1.0 \times 10^4 \text{ mol}$ である。また、アミン、アミド又はイミドの使用量及びハロゲン含有化合物の使用量は、クロム化合物 $1 \text{ mol}$ 当たり、通常 $0.001 \text{ mol}$ 以上である。好ましくは $0.005 \sim 1000 \text{ mol}$ 、特に $0.01 \sim 100 \text{ mol}$ の範囲である。

【0046】本発明においては、(a)クロム化合物、(b)アミン、アミド及びイミドからなる群から選ばれる含窒素化合物及び(c)アルキルアルミニウム化合物、更には収率、選択率向上のために使用する(d)ハロゲン含有化合物のモル比は、 $1:0.1 \sim 10:1 \sim 100:0.1 \sim 20$ が好ましく、 $1:1 \sim 5:5 \sim 50:1 \sim 10$ が特に好ましい。斯かる特定条件の採用により、例えばエチレン低重合体として、ヘキセンを90%以上の収率(全生成量に対する割合)で製造することが出来、しかも、ヘキセン中の1-ヘキセンの含有量を99%以上に高めることが出来る。

【0047】本発明の低重合反応は、通常 $0 \sim 250^\circ\text{C}$ で行なわれる。好適な反応温度は $0 \sim 150^\circ\text{C}$ 、特に $20 \sim 100^\circ\text{C}$ である。一方、反応圧力は、常圧ないし $250 \text{ kg/cm}^2$ の範囲から選択し得るが、通常は、 $100 \text{ kg/cm}^2$ までの圧力で十分である。そして、反応時間は、通常1分から20時間、好ましくは $0.5 \sim 6$ 時間の範囲である。反応形式は、回分式、半回分式または連続式のいずれであってもよい。

【0048】また、反応系に水素を共存させるならば、副生するポリマーの形状を粉末状にすることができるため、装置へのポリマーの付着を防ぐことができる。共存させる水素の量は、水素分圧として、通常 $0.1 \sim 100 \text{ kg/cm}^2$ 、好ましくは $1.0 \sim 80 \text{ kg/cm}^2$ の範囲である。

【0049】本発明においては、このようにして得た反応生成液を酸化剤で処理してクロム成分を析出させる。酸化剤としては特に制限はなく、公知の種々のものを使用できる。具体的には、例えば、過酸化水素等の過酸化物、イオン化傾向のきわめて小さい重金属のイオン、例えば $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Ag}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{4+}$ の種々の塩や原子価が可変の金属のイオン、例えば $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{Mn}^{3+}$ 、 $\text{Ce}^{4+}$ の種々の塩あるいはこれらの酸化物等が挙げられる。中でも、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{Mn}^{3+}$ 、 $\text{Ce}^{4+}$ の塩が取り扱いのしやすさ、安全性の点から好ましい。

【0050】酸化剤による処理は、反応生成液に酸化剤を添加し、窒素等の不活性ガス雰囲気下、 $0 \sim 100^\circ\text{C}$ 、好ましくは $10 \sim 80^\circ\text{C}$ で、 $0.1 \sim 48$ 時間、好ましくは $0.25 \sim 24$ 時間程度攪拌することにより行うのがよい。用いる酸化剤の使用量は、クロム金属1モル当たり $1 \sim 200$ 、 $000$ モル、好ましくは $1 \sim 20$ 、 $000$ モルの範囲である。

【0051】これにより反応生成液中の触媒のクロム生成が固体として析出するので、濾過、遠心分離など常法の固液分離手段により除去する。反応生成液中には副生ポリマーが存在しているが、固液分離はこの副生ポリマーの除去を兼ねて行なうようにしてもよい。なお、本発明方法によりクロム成分を除去した後の反応生成液中にはアルミニウム成分が含まれているが、そのまま蒸留に供することができる。若しアルミニウム成分を除去したい場合には、本発明方法によりクロム成分を除去した後の反応生成液を、水酸化ナトリウム又は水酸化カリウム水溶液、好ましくは $10 \text{ wt\%}$ 以上の高濃度の水溶液で処理すればよい。

【0052】回収された $\alpha$ -オレフィン低重合体は、必要に応じて精製される。精製には、通常、蒸留精製が採用され、目的とする成分を高純度で回収することができる。本発明においては、特に、エチレンから高純度の1-ヘキセンを工業的に製造することができる。

【0053】

【実施例】以下、本発明を実施例および比較例により更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り以下の実施例によって限定されるものではない。

#### 実施例1

$150^\circ\text{C}$ の乾燥器で乾燥した2Lオートクレーブを熱時に組み立てた後、真空窒素置換した。このオートクレーブには破裂板を備えた触媒フィード管を取り付けておいた。 $n$ -ヘプタン( $486 \text{ ml}$ )、2,5-ジメチルピロール( $0.30 \text{ mmol}$ )の $n$ -ヘプタン溶液、トリエチルアルミニウム( $1.52 \text{ mmol}$ )の $n$ -ヘプタン溶液、1,1,2,2-テトラクロロエタン( $0.50 \text{ mmol}$ )の $n$ -ヘプタン溶液をオートクレーブに仕込み、一方、触媒フィード管に $\text{Cr(III)}-2$ -エチルヘキサノエート( $0.10 \text{ mmol}$ )の $n$ -ヘプタン



溶液を仕込んだ。n-ヘプタンの全体量は500mlであった。

【0054】先ず、オートクレーブを80℃に加熱し、次いで80℃でエチレンを触媒フィード管に導入した。エチレン圧により破裂板が破裂し、クロム化合物がオートクレーブに導入されてエチレンの低重合反応が開始された。全圧が35kg/cm<sup>2</sup> となるようにエチレンを導入した。全圧35kg/cm<sup>2</sup>、温度80℃で30分間反応させた。次いで反応器を冷却し、オートクレーブを解放して脱ガスを行った。

【0055】ガスクロマトグラフにより生成α-オレフィン低重合体の組成分析をした結果、触媒活性(g-α-オレフィン/g-Cr・hr)は104,832、全生成物中のC6体の含有量は91.4(wt%)、C6体中の1-ヘキセンの含有量は98.2(wt%)であった。反応生成液(865ml)の一部(100ml)を窒素下で採取し、これに硫酸銀0.5gを添加して、窒素雰囲気下、室温で5時間攪拌した。静置して固体を沈降させ、上澄み液を窒素下で採取し、10%水酸化ナトリウム水溶液で抽出した後、抽出液及び抽残の上澄み

10

液を高周波プラズマ発光分光装置「ICAP-88」

(日本ジャーレルアッシュ製)で測定したところ、いずれの液中にもクロムは全く検出されなかった。

【0056】なお、酸化剤として、硫酸銀の代りに硝酸セリウムアンモニウム[(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]、硝酸第2鉄、コバルト(III)アセチルアセトナート又はマンガン(III)アセチルアセトナートを各1g用いた以外は上記と同様にして反応液の処理を行った場合も、処理後の反応生成液中にクロムは検出されなかった。

【0057】

【発明の効果】本発明によれば、少なくとも(a)クロム化合物、(b)アミン、アミド及びイミドからなる群から選ばれる含窒素化合物並びに(c)アルキルアルミニウム化合物の組み合わせ、更にはこれに(d)ハロゲン含有化合物を組み合わせるクロム系触媒を使用するα-オレフィンの低重合方法において、反応生成液中に含有される触媒のクロム成分を容易に除去することができる。

20

---

フロントページの続き

(72)発明者 岡野 丈志

岡山県倉敷市潮通三丁目10番地 三菱化学  
株式会社水島開発研究所内

(72)発明者 岩出 慎二

岡山県倉敷市潮通三丁目10番地 三菱化学  
株式会社水島開発研究所内